

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 239 524

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 73 28173

(54) Procédé d'obtention de granulés d'amidon de céréales de dimensions déterminées.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²) : C 13 L 1/00; B 04 C 7/00; B 41 M 5/02.

(22) Date de dépôt 1er août 1973, à 14 h 52 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 28-2-1975.

(71) Déposant : Société dite : A.E. STALEY MANUFACTURING COMPANY, résidant aux
États-Unis d'Amérique.

(72) Invention de : John Levi Bond, Saul Rogols et John William Salter.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet P. Loyer & Fils, 18, rue de Mogador, 75009 Paris.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CÉDEX 15

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé d'extension des possibilités d'utilisation de certains amidons de céréales, en particulier de l'amidon de blé, et elle utilise la forme générale sphéroïdale de leurs granules. On utilise un procédé de séparation par voie humide pour obtenir des granules d'amidon de dimension uniforme, utiles pour une gamme d'applications étendue. En particulier, on utilise ce produit pour remplacer l'amidon d'une racine plus coûteuse et exotique, l'arrow-root ou marante. En outre, le produit secondaire d'amidon de céréales à petits granules provenant du procédé de séparation peut être utilisé pour remplacer l'amidon de riz, et pour améliorer la texture de certains produits de boulangerie dans lesquels il est désirable d'avoir une texture à grains fins.

On a fait autrefois des tentatives pour séparer des granules d'amidon de blé selon leurs dimensions, mais on mettait en général en oeuvre ces techniques par triage à l'air de la farine initiale, ou bien on l'effectuait autrement sur la totalité de l'amidon de blé à l'état sec. Un procédé de ce genre est décrit par J.W. Knight dans son ouvrage intitulé, The Chemistry of Wheat Starch & Gluten, édité par Leonard Hill, Londres (1.965). Selon Knight, la séparation par voie sèche ne peut réussir qu'en partie. De plus, Anderson et Griffin ont publié un procédé de séparation du gluten et de l'amidon de la farine, mais il n'y est pas fait mention d'un procédé de traitement par voie humide des granules d'amidon de blé selon la dimension (Anderson, R.A., et Griffin, E.L., Die Stärke, 6(14), pages 210 à 212 (1.962).

Hoseny et autres utilisaient une technique de tamisage pour obtenir une fraction d'amidon de blé à petits granules pour effectuer des essais au Hard Winter Wheat Laboratory, Manhattan, Kansas (Cereal Chemistry, 48:191-201, 1.971). Ils n'ont observé aucune variation de la température de gélatinisation en comparant du blé de première qualité (dimensions granulométriques mélangées) à du blé à petits granules. Les propriétés de panification de ces échantillons ont été également considérées comme identiques, de sorte que l'on a conclu que la dimension des granules n'influencait pas le potentiel de panification d'un amidon de blé. Sollars et autres ont cependant supposé que la dimension granulométrique de l'amidon jouait effectivement un rôle prédominant dans le comportement des farines reconstituées dans la cuisson du pain

(cf Sollars et autres, Wheat and Starch in Flour, Cereal Chemistry 48 : 397-410, 1.971, page 408).

Le procédé appliqué par Hoseny et autres pour obtenir leur amidon de blé à petits granules comportait une technique de tamisage qui produisait apparemment une combinaison de granules d'amidon de faibles dimensions granulométriques, de particules fragmentées et de pentosanes. Il n'est pas indiqué de dimensions, mais il ressort de microphotographies de Hoseny et autres qu'une certaine quantité de particules de plus grandes dimensions parvenaient dans le produit (Ibid : Fig.1 "SGW", page 196).

Dans un recueil récent publié par Y. Pomeranz, intitulé WHEAT, Chemistry and Technology, édité par The American Assn. Cereal Chemists, St. Paul, Minn. (1971), (Chapitre 7, "Hydrates de carbone", dont les auteurs sont B.L. d'Appolonia et K.A. Gilles, pages 332, 336, 344), l'aspect microscopique des granules d'amidon de blé a été décrit en détail. On a noté la présence de deux types de granules de différence frappante : de grands granules "lenticulaires" présentant en général un diamètre de 20 à 35 microns, et de petits granules sphériques de diamètres compris dans une forte proportion entre 2 et 10 microns. Il est également indiqué que les granules de l'amidon de blé les plus grands constituent, bien qu'ils ne représentent que 12,5% du poids total, la plus grande partie du poids et la plus grande portion de la surface. En décrivant les propriétés physiques de l'amidon de blé, l'auteur indique que l'on observe en premier dans les granules les plus grands le gonflement de ces granules et les pertes de biréfringence. On observe que la gélatinisation de cet amidon de blé se produit sur un certain intervalle de températures.

F.J. Fontein a décrit un procédé de raffinage d'une suspension d'amidon dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.642.185, publié le 16 juin 1.953. Bien que ce procédé présente, si l'on effectue un examen superficiel, quelques ressemblances avec celui de la Demanderesse, il présente des différences notables. Par exemple, Fontein ne s'intéresse qu'à l'obtention de granules d'amidon de dimensions inférieures à sept microns. Les granules d'amidon plus grands sont apparemment éliminés et subissent un traitement ultérieur. Ces granules qui ont environ 20 microns de dimension et plus sont précisément ceux que la Demanderesse considère comme les plus importants comme produit commercial. Les particules plus petites, de dimension inférieure à 12

microns, ne sont qu'un produit secondaire utile du procédé de séparation de la Demanderesse.

5 Le procédé de Fontein utilise une installation de séparation à cyclones dans laquelle les granules d'amidon de dimension inférieure à sept microns sont recueillis et subissent un raffinage ultérieur pour éliminer pratiquement toutes les particules plus grossières. Le seul but du procédé de Fontein est d'obtenir un amidon raffiné comportant des granules uniformes de dimension inférieure à 10 microns et, de préférence, de dimension inférieure à 7 microns.

10 L'installation de circulation de Fontein recueille le trop-plein par le haut, ou ouverture de base, de son hydrocyclone, et il l'envoie à un second hydrocyclone. Le trop-plein provenant de l'ouverture supérieure (de base) du second hydrocyclone est recueilli sous la forme d'un produit à granules fins (inférieurs à sept microns).

20 Par contre, le procédé selon l'invention exige que l'entrée du premier hydrocyclone soit une suspension d'amidon de blé lavée, de qualité première, d'un niveau de viscosité très spécifique. Le courant de fond qui provient de l'ouverture supérieure de ce premier hydrocyclone est recueilli et envoyé sous la forme de charge dans un second hydrocyclone, de sorte que la charge du second hydrocyclone est surtout une suspension d'amidon partiellement séparé à granules de grandes dimensions. On ajuste encore 25 une fois la viscosité très soigneusement, avant que le courant de fond soit envoyé dans le second hydrocyclone. Le produit désiré est le courant de fond provenant du second hydrocyclone.

30 L'alimentation initiale de l'installation selon l'invention est une suspension d'amidon de blé lavé de qualité première, de sorte que les fractions de trop-plein sont également de dimension granulométrique très uniforme, comprise entre environ 3 et 12 microns. Cette fraction de trop-plein est également recueillie dans chaque cas, et elle peut être utilisée dans les applications où l'on utilise un amidon de céréales à granules petits. Ce produit 35 secondaire à granules petits peut être utilisé comme produit de remplacement de l'amidon de riz à granules fins, par exemple.

40 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un produit d'amidon à grands granules excellent, convenant particulièrement pour être utilisé comme particules de protection dans un enduit superficiel pour papier de reproduction sans carbone, et présentant

certaines caractéristiques physiques désirables qui le distinguent du produit à petits granules. On peut encore modifier le produit à grands granules pour améliorer ses propriétés désirables. Par exemple, on peut améliorer sa stabilité à la chaleur par réticulation, comme on le décrira avec davantage de détails plus bas.

5 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.504.962 décrit un procédé de séparation d'amidon de la farine au moyen d'une série de tamis. Cependant, on n'y mentionne pas de séparation par voie humide de granules d'amidon selon la dimension. Le brevet
10 des Etats-Unis d'Amérique n° 3.489.605 publié le 13 janvier 1970 décrit un appareil de séparation de gluten de l'amidon. Encore une fois, le but est d'extraire l'amidon globalement, sans tenter de classer les granules d'amidon d'après la dimension. Le brevet n° 3.354.046 publié le 21 novembre 1.967 décrit l'utilisation de
15 produits chimiques ou d'enzymes, comme auxiliaire de la filtration de produits d'amidon.

Le brevet hollandais n° 70.05045, mis à la disposition du public désireux de l'examiner le 12 octobre 1.970 (basé sur le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 814.336, déposé le 8 avril
20 1.969) décrit un revêtement sensible à la pression appliquée à un papier de reproduction. Le revêtement comprend des particules d'encre en micro-capsules qui transfèrent, lorsqu'elles sont rompues par la pression d'un instrument de tracé d'images, une image de reproduction sur une surface de papier adjacente.

25 Ce papier à enduction spéciale demande une matière protectrice à dimension granulométrique des micro-particules relativement uniforme, légèrement supérieure à la dimension des particules d'encre enrobées, pour empêcher la rupture prématurée des micro-capsules renfermant l'encre dans le revêtement du papier
30 au cours du stockage ou de la manipulation du papier enduit. La demande décrit différentes particules d'amidon susceptibles de constituer la matière protectrice, et elle déclare que l'on préfère des granules d'amidon d'arrow-root, à cause de leur dimension granulométrique uniforme relativement importante, de l'ordre de
35 25 à 50 microns.

Les granules d'amidon de blé n'ont pas été aussi estimés que ceux d'arrow-root, parce que leur dimension granulométrique est comprise entre 2 et 35 microns. L'orge et le seigle n'ont même pas été énumérés ou estimés dans la demande néerlandaise.
40 On ne voit apparemment aucun avantage à un traitement thermique

ou chimique des granules d'amidon protecteurs décrits.

En résumé, il en ressort que la meilleure matière protectrice pour papier de reproduction sensible à la pression est représentée par les granules d'amidon d'arrow-root naturel et que

- 5 l'amidon de blé vient en quatrième position après la pomme de terre et le sagou. L'obtention d'une charge d'amidon d'arrow-root suffisante constitue un obstacle sérieux, du fait qu'on obtient surtout à partir de la racine d'une plante (*Maranta arundinacea*) cultivée sur l'île de Saint Vincent, aux Antilles. L'amidon
10 d'arrow-root ainsi produit est utilisé en général dans des aliments pour enfants et invalides, et il est relativement cher.

- On a donc absolument besoin d'une matière protectrice moins coûteuse pour papier de reproduction sensible à la pression. Cette matière doit satisfaire à toutes les conditions énumérées
15 plus haut, et ce doit être une matière relativement abondante. Autant que le sache la Demanderesse, on n'a pas tenté antérieurement d'obtenir un produit d'amidon à grands granules uniformes à partir d'une suspension d'amidon de céréale de qualité première, comme le blé, l'orge ou le seigle, en particulier en ayant en tête
20 d'obtenir un produit dont 99% en poids des granules ont des dimensions comprises entre 12 et 40 microns, et dont au moins 22% des granules ont une dimension égale ou supérieure à environ 22 microns

- Le recueil très récent précité (*Wheat : Chemistry and Technology*) décrit les effets devant être obtenus par liaison
25 intermoléculaire de granules d'amidon (page 344). Cependant, on n'y fait pas mention de différence, dans le cas où les granules ont été d'abord classés par dimensions. L'effet principal observé était apparemment l'inhibition du gonflement des granules, et l'empêchement de la rupture des pâtes gélatinisées obtenues à partir
30 de ces granules d'amidon réticulés. Le degré de réticulation suggéré ici est de l'ordre d'environ une réticulation par 2.000 groupes de glucose.

- L'utilisation du séparateur à hydrocyclones a été décrite plus récemment dans la littérature, et dans d'autres brevets que
35 le brevet Fontein 2.642.185 précité, mais il semble que le dispositif n'ait jamais été utilisé antérieurement dans une installation présentant une configuration d'écoulement telle que celle de l'invention, dans le but de séparer et de conserver un amidon à grands granules de qualité première, relativement dépourvu d'impuretés, particulièrement utile comme matière protectrice dans des
40

revêtements de papier à micro-capsules sensible à la pression. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.251.717, Honeychurch et autres, publié le 17 mai 1.966 sur une demande déposée le 15 octobre 1.962, décrit l'utilisation d'hydrocyclones en combinaison
5 avec des centrifugeuses pour séparer une matière soluble au cours d'un stade d'épaississement d'un courant provenant d'un broyeur, au cours d'un processus de broyage par voie humide d'un amidon de maïs. On n'y cherche pas (et ne le suggère pas non plus), à séparer aussi les granules d'amidon selon la dimension. Dans
10 Whistler et al., Op. Cit, Vol.II, page 42, on décrit également la séparation par hydrocyclones, mais le but en est de séparer des particules d'endosperme et de fibres plus lourdes à partir des germes plus légers renfermant l'amidon. On lave alors le germe pour séparer l'amidon, sans tenter de séparer en plus les
15 granules d'amidon selon leurs dimensions.

En résumé, l'objet de la plus grande partie de l'art antérieur a été de perfectionner les procédés existants de séparation de l'amidon du gluten et des fibres de graines naturelles. Pour le broyage du blé à l'état humide, le procédé le plus large-
20 ment utilisé consistait à former d'abord une pâte de farine de blé, additionnée d'eau, dans les proportions correctes, pour obtenir un gluten humide typiquement ductile, tenace et élastique. On donne alors au gluten humide la forme d'une pâte, et l'on effectue la séparation du gluten de tout l'amidon, sans tenir compte
25 de la dimension granulométrique. Le procédé Fontein précité franchit un stade de plus, et il recueille uniformément de petites particules d'amidon de dimension inférieure à 10 microns, mais il ignore les particules de grande dimension.

La présente invention a trait à un amidon de céréales
30 traité spécialement comprenant des granules d'amidon dont 99% en poids du produit sont constitués par des granules d'amidon de dimension supérieure à 12 microns et dont au moins 22% de ces granules ont une dimension granulométrique supérieure à 22 microns. L'invention concerne également la séparation par voie humide de
35 granules d'amidon, pour obtenir cet amidon à grands granules. On utilise une série de séparateurs hydrocycloniques en combinaison avec un séparateur centrifuge pour séparer efficacement une suspension d'amidon de céréales colloïdale naturelle de qualité première en deux portions distinctes pour obtenir des répartitions
40 de dimensions séparées de granules. Il est important, pour la

réussite de l'installation, que l'on applique le procédé à une suspension d'amidon de première qualité n'ayant pas encore subi de stade de séchage, puis remise en suspension. Le procédé présente tous les avantages d'un procédé par voie humide, et l'on obtient une séparation des granules d'amidon en deux répartitions d'après la dimension uniformes. Environ 99% en poids des granules d'amidon supérieurs ou égaux à 12 microns sont séparés des dimensions inférieures de granules et environ 55% en poids de ces granules plus grands sont constitués par des granules de 22 microns ou plus.

Les possibilités d'utilisation d'amidon de blé sont considérablement étendues par la présence d'un amidon de blé spécial à grands granules. Ce nouvel amidon est particulièrement utile comme produit de remplacement de l'amidon d'arrow-root relativement rare et cher utilisé comme matière de protection dans du papier de reproduction enduit sans carbone, qui utilise de l'encre enrobée dans des micro-capsules pour former des images de reproduction. On peut aussi utiliser le nouvel amidon de blé à grands granules pour remplacer des granules d'amidon d'arrow-root dans une poudre lithographique anti-macule, que l'on répand ou pulvérise sur des feuilles de papier fraîchement imprimées par lithographie, pour permettre de les empiler sans tacher ou transférer l'image.

La description détaillée qui va suivre, et les dessins annexés donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs, feront bien comprendre comment l'invention peut être réalisée. Sur les dessins annexés :

la figure 1 est un schéma réalisé à partir d'une microphotographie agrandie 100 fois, montrant des granules d'amidon d'arrow-root typiques ;

la figure 2 est un schéma réalisé à partir d'une microphotographie agrandie 100 fois, montrant des granules d'amidon de blé de qualité première et comprenant des granules d'amidon de dimensions comprises entre 3 et 40 microns ;

la figure 3 est un schéma obtenu à partir d'une microphotographie agrandie 100 fois, représentant la fraction concentrée d'amidon à petits granules, où la plupart des particules ont une dimension inférieure à 12 microns ;

la figure 4 est un schéma réalisé à partir d'une microphotographie agrandie 100 fois, et représentant l'amidon de blé

à grands granules selon l'invention ;

la figure 5 est un schéma réalisé à partir d'une micro-photographie agrandie 100 fois de l'amidon de blé à grands granules, après chauffage à 90°C pendant 40 minutes ;

5 la figure 6 est un schéma réalisé à partir d'une micro-photographie agrandie 100 fois, représentant un échantillon d'amidon de blé à grands granules réticulés d'urée-formaldéhyde, après chauffage à 90°C pendant 40 minutes ;

10 la figure 7 est un diagramme général schématique représentant les stades opératoires permettant d'obtenir les produits d'amidon selon l'invention ;

la figure 8 est un graphe comparant la distribution de dimensions granulométriques d'un amidon d'arrow-root avec de l'amidon de blé de qualité première ordinaire, et avec l'amidon de blé à grands granules spécial selon l'invention ;

la figure 9 est un graphe comparant l'effet du chauffage sur la viscosité des suspensions d'amidon de blé à base d'amidon de blé de qualité première et d'amidon de blé à petits granules et de l'amidon de blé à grands granules selon l'invention.

20 Le point le plus frappant à noter sur les figures, en particulier sur les figures 1 à 4, est que l'amidon de blé à grands granules obtenu selon l'invention a une forme et une dimension présentant de grandes similitudes avec celles de l'amidon d'arrow-root naturel beaucoup plus rare. En fait, les particules d'amidon de blé à grands granules que montre la figure 4 s'avèrent être plus sphéroïdes que les granules d'arrow-root. Lorsqu'on doit utiliser le produit comme revêtement protecteur en particules pour papiers enduits d'encre en micro-capsules, il semble que la forme sphéroïdale des grands granules de blé rende le produit

25 particulièrement efficace.

30 La demande de brevet néerlandais n° 70/05045 déposée le 8 avril 1.970, sur la base de la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 814.336 déposée le 8 avril 1.969 se rapporte à un papier à enduction spéciale réagissant à la pression de frappe en produisant une image sur un second papier de reproduction sous-jacent. Des capsules d'encre chromogène constituent un revêtement au dos du papier pour recevoir les chiffres, lettres ou autres symboles originaux appliqués par dactylographie ou écriture. Lorsque ces capsules d'encre chromogène se rompent, elles libèrent et

35 transfèrent l'image à une surface frontale traitée spécialement

40

du papier de reproduction, et l'on obtient une copie précise de la feuille supérieure.

Ce papier traité spécialement demande dans le revêtement une matière protectrice comprenant l'encre en micro-capsules, pour empêcher la rupture prématurée des capsules sensibles à la pression en cours de manipulation. La demande de brevet néerlandais en question enseigne l'utilisation de particules d'amidon, en particulier d'arrow-root, à cause de ses particules de grande dimension uniforme. Des exemples d'utilisation d'amidon de maïs, de blé et de pommes de terre sont donnés, mais il ressort d'une lecture complète de la description que les particules d'amidon les plus efficaces sont l'arrow-root. Commercialement, les autres amidons mentionnés ne sont même pas utilisés. Il existe un problème sérieux pour produire le papier de reproduction sensible à la pression décrit dans ladite demande, à cause de la pénurie mondiale d'amidon d'arrow-root. La pénurie est si critique que la demanderesse a parrainé des voyages dans les régions insulaires des Caraïbes où l'on cultive l'arrow-root, pour tenter de convaincre les fermiers de la région d'y faire pousser de l'arrow-root pour des applications spéciales. Par contre, l'amidon de blé est relativement abondant, et il peut constituer un produit de remplacement économique et facile à se procurer de l'arrow-root, si l'on peut reproduire ou dépasser les propriétés désirables de l'arrow-root.

D'autres ont tenté de séparer de l'amidon de blé préalablement séché en une portion à grands granules et une portion à petits granules, au moyen d'un traitement par voie humide et de séparateurs centrifuges. Ces essais n'ont pas réussi, apparemment à cause d'un certain effet causé à l'amidon de blé de qualité première par le processus de séchage.

La Demanderesse a découvert de façon inattendue qu'il était possible de séparer un amidon de blé à grands granules à partir de la suspension colloïdale naturelle de première qualité n'ayant pas été séchée d'amidon de blé de dimensions granulométriques mélangées. Cette suspension est un colloïde naturel provenant directement du procédé effectif de broyage de l'amidon de blé par voie humide avant tout stade de séchage. Il s'est avéré que pour réussir, le procédé de séparation selon l'invention doit comporter un courant d'entrée d'amidon de blé de qualité première colloïdal naturel purifié, aussi dépourvu de sel, de fibres et de

gluten que possible. Cela est fort important, du fait que des matières étrangères comme le sel, les fibres et le gluten peuvent empêcher le séparateur à cyclone de fonctionner correctement en fournissant une portion d'amidon à grands granules.

5 Une autre considération importante pour obtenir un amidon de blé à grands granules qui soit une réplique de l'amidon d'arrow-root réside dans la condition d'avoir au moins deux séparateurs à cyclone en série, de façon que le courant de fond provenant du premier séparateur à cyclone constitue la charge du second séparateur à cyclone. Il faut ajuster soigneusement la viscosité de
10 la suspension d'entrée dans les deux séparateurs à cyclone dans des limites étroites pour assurer le fonctionnement correct des séparateurs à cyclone. Il s'est avéré que cet agencement est nécessaire pour obtenir sensiblement le même pourcentage de
15 concentration en granules d'amidon de blé de grande dimension que celle que l'on trouve normalement dans l'amidon d'arrow-root beaucoup plus rare.

L'amidon de blé naturel est relativement abondant, et il a une gamme de dimensions granulométriques étendue, de 2 à environ
20 35 microns. La plupart des granules sont à l'extrémité supérieure et à l'extrémité inférieure de la gamme de dimensions, avec très peu de granules de dimensions intermédiaires, de sorte que l'amidon de blé devient un produit naturellement utilisable pour séparer les granules d'amidon selon la dimension. On envisage
25 également de séparer l'amidon de seigle et d'orge naturel en une portion à gros granules et une portion à petits granules, selon l'invention.

La figure 8 du dessin annexé est une représentation graphique de la distribution des dimensions granulométriques en poids, et elle compare la distribution de dimensions granulométriques
30 d'un amidon de blé de qualité première typique, échantillon A, avec un amidon d'arrow-root, échantillon B, et l'amidon de blé à gros granules selon l'invention, échantillon C. Le plus frappant dans la figure 8, c'est la distribution de dimensions granulométriques presque identiques de l'échantillon C, amidon de blé à
35 gros granules nouveau selon l'invention, et de l'échantillon B, l'amidon d'arrow-root extrêmement rare et coûteux.

Le perfectionnement considérable obtenu dans la distribution des dimensions granulométriques par l'amidon de blé à gros
40 granules nouveau selon l'invention par rapport à l'amidon de blé

de qualité première classique peut être facilement apprécié en comparant la courbe correspondant à l'échantillon A à la courbe correspondant à l'échantillon C. L'échantillon A ne contient que 21% en poids environ de granules de 22 microns ou plus alors que
5 l'échantillon C en contient plus de 55% en poids.

On effectue l'analyse de la distribution des dimensions granulométriques au moyen d'un compteur de "Coulter" en suivant le mode opératoire décrit rapidement de façon générale dans Instruction Manual for Coulter Counter Industrial Model A. On
10 trouve le compteur de "Coulter" et le manuel d'utilisation chez Coulter Electronics Industrial Division, 2525 N. Sheffield Avenue, Chicago, Illinois, et cet appareillage et son fonctionnement sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.656.508, 2.869.078, 2.985.830 et 3.015.775, ainsi que dans d'autres publi-
15 cations.

Le compteur de Coulter détermine le nombre et la dimension de particules en suspension dans un liquide électriquement conducteur en faisant passer la suspension par une petite ouverture de chaque côté de laquelle est immergée une électrode. En passant
20 par l'ouverture, une particule modifie la résistance entre les électrodes, en produisant une impulsion de tension d'amplitude proportionnelle au volume de la particule. La série d'impulsions ainsi produite est calibrée et comptée électroniquement, et ces données sont analysées pour fournir l'information nécessaire pour
25 les graphiques de distribution de dimensions granulométriques de chaque exemple, et qui sont représentés de façon composite sur la figure 8 du dessin annexé.

Le manuel d'instruction énumère des appareils particuliers devant être utilisés avec le compteur de Coulter, Modèle A. Pour
30 les mesures en question, l'ouverture utilisée est de 140 microns.

On règle le gain à 6. On utilise un mélangeur "Waring Blender" à deux vitesses, avec un semi-micro-récipient (Cenco 17246-2), en même temps que l'appareillage suivant :

- 35 a) Porte-filtre (Millipore XX10 047 00) ;
- b) Filtres, 0,45 microns (Millipore HAWP 047 00) ;
- c) Béchers électrolytiques de 180 ml (LaPine 20-81) ;
- d) Agitateur, entraîné pneumatiquement (A.H. Thomas 9224) avec tige d'agitation en verre, pour remplacer l'agitateur l'agitateur électrique ;

) Voltmètre, Triplett Elec. Instrument Company, Bluffton, Ohio, Model "625-NA".

Les réactifs utilisés comprennent un premier réactif comprenant une solution de chlorure de sodium à 22% comprenant 40 grammes de NaCl et 2 ml de formaldéhyde à 37% dans de l'eau distillée en quantité suffisante pour former 2 litres de solution. Ce premier réactif constitue le milieu électrolytique conducteur dans lequel on met en suspension les particules à observer. Le second réactif utilisé est "Triton X-100", agent mouillant fabriqué par Rohm & Haas, et il est utilisé pour maintenir les particules en suspension au cours du comptage effectif d'un échantillon.

Pour étalonner l'appareillage de façon à assurer un comptage précis, et pour identifier avec précision les particules d'amidon en ce qui concerne leur dimension, on utilise du pollen d'herbe de Saint-Jacques et l'on suit le procédé d'étalonnage général exposé dans le manuel d'instruction du compteur de Coulter. On choisit le pollen d'herbe de Saint-Jacques pour le stade d'étalonnage, parce que ces particules ont une dimension fort uniforme d'environ 20 microns en moyenne, située environ au milieu de la gamme de dimensions que l'on doit mesurer pour la préparation de la figure 8. On utilise de l'isopropanol pour mouiller le pollen d'herbe de Saint-Jacques avant de mélanger l'échantillon avec la solution électrolytique. Dans les essais de comptage effectifs, on utilise du "Triton X-100" pour maintenir une dispersion complète des granules d'amidon après avoir d'abord dispersé l'échantillon dans l'électrolyte. Au cours de l'étalonnage, il faut manipuler le pollen d'herbe de Saint-Jacques avec soin, en tenant compte des problèmes d'allergie éventuels.

On peut facilement adapter les modes opératoires exposés dans le manuel d'instructions pour analyser les données du compteur de Coulter, et les données brutes au triage et à l'analyse d'un programme de calculatrice, de sorte que l'on peut réaliser un compte de particules extrêmement précis dans un échantillon particulier, en même temps qu'une caractérisation selon la dimension précise de ces particules.

L'analyse par compteur de Coulter d'échantillons d'amidon à grands granules par le procédé général conforme à l'invention a permis d'ajuster de façon très spécifique les paramètres opératoires pour obtenir un produit à grands granules de qualité

corrélativement bonne. On peut analyser des échantillons d'amidon particuliers avec le compteur de Coulter et des programmes de calculatrice appropriés pour déterminer si l'échantillon comporte le nombre requis de grandes particules de dimension supérieure à 22 microns.

On peut faire subir au produit d'amidon à gros granules selon l'invention d'autres modifications, comme l'éthérification, l'estérification, l'hydrolyse enzymatique et la réticulation, ou toute combinaison de ces modifications; Dans certaines applications où l'on désire un produit de viscosité plus faible, on peut oxyder l'amidon à gros granules, et aussi le modifier selon la description, si l'on désire des modifications supplémentaires. Un produit modifié par l'acide chlorhydrique, réticulé par l'épi-chlorhydrine, présente une stabilité à la chaleur accrue, la température de passage à l'état pâteux augmentant d'environ 6°C.

COMPARAISON A L'AMYLOGRAPHE DE "BRABENDER".

On a comparé le produit d'amidon de blé à grands granules à l'amidon de blé de qualité première et à l'amidon de blé à petits granules, constituant un sous produit, en ce qui concerne les caractéristiques de viscosité. Les résultats de cette comparaison sont représentés graphiquement sur la figure 9. On prépare trois échantillons de suspension A, C et D, renfermant chacun 8% de matières solides (pourcentages à sec). On soumet tous les échantillons aux mêmes conditions et l'on mesure les propriétés de viscosité respectives en cours de chauffage, en les maintenant à température constante, et en cours de refroidissement, pendant les durées et aux températures et aux vitesses indiquées sur la figure 9.

L'amidon de blé naturel de qualité première échantillon A, renfermant un mélange normal de grands granules d'amidon et de petits granules d'amidon à la fois, a une viscosité qui augmente au cours du chauffage à environ 200 Unités Brabender (U.B.), mais n'augmente plus jusqu'à ce que l'on commence à refroidir 60 minutes après le début de l'essai. La viscosité de l'échantillon A augmente alors à un rythme constant jusqu'à environ 770 UB environ 96,5 minutes après le début de l'essai, ou au bout d'environ 36,5 minutes de refroidissement. On abaisse la température de l'échantillon à ce moment à environ 40°C.

BAD ORIGINAL

L'amidon à petits granules, échantillon D, que l'on recueille sous forme de sous-produit par le procédé selon l'invention présente des propriétés de viscosité intéressantes et un peu meilleures dans les mêmes conditions d'essai. Au bout d'environ 34,5 minutes de chauffage, la viscosité atteint une valeur d'environ 280 UB. Lorsqu'on maintient l'échantillon à environ 95°C à peu près pendant les 25 minutes suivantes, la viscosité diminue progressivement à environ 225 UB et, lors du refroidissement, la viscosité de l'échantillon D augmente rapidement à une viscosité d'environ 655 UB au bout de quinze minutes de refroidissement seulement et ensuite la viscosité augmente constamment à environ 1.070 UB à la fin de la période de refroidissement, ou au bout de 96,5 minutes après le début de l'essai.

L'amidon à gros granules, échantillon C, obtenu selon l'invention, se comporte d'une façon très semblable à l'échantillon D au cours des 20 dernières minutes de refroidissement. Il atteint un niveau de viscosité supérieur avant l'échantillon D ou A, et il reste à un niveau plus élevé que l'échantillon D ou A, pendant toute la durée de l'essai. Après la période de chauffage initiale, et quarante minutes après le début de l'essai, l'échantillon C a déjà atteint une viscosité d'environ 375 UB, et la viscosité ne descend jamais au-dessous de cette valeur. Pendant la période de "maintien" à la température constante de 95°C, la viscosité de l'échantillon C continue à augmenter légèrement, à 390 UB 60 minutes après le début de l'essai. Lorsqu'on refroidit l'échantillon C, sa viscosité commence à augmenter à un rythme très régulier, jusqu'à environ 1.100 UB à la fin de l'essai.

Les comparaisons représentées sur la figure 9 montrent de façon certaine une amélioration des propriétés de viscosité, non seulement pour le sous-produit d'amidon à petits granules selon l'invention, mais en particulier pour le produit à gros granules. L'amidon de blé ordinaire de qualité première, renfermant à la fois des granules d'amidon gros et petits dans des quantités et proportions normales n'atteint jamais une viscosité supérieure à 800 UB, au cours des essais, tandis que l'amidon à petits granules et l'amidon à granules épais selon l'invention atteignent des viscosités supérieures à 1.000 UB.

On peut obtenir des perfectionnements supplémentaires du produit à gros granules selon l'invention par une autre modification de l'amidon. Les figures 5 et 6 illustrent très nettement le

perfectionnement frappant obtenu par réticulation de l'amidon à gros granules par de l'urée-formaldéhyde. La figure 5 montre l'effet sur les granules d'amidon provoqué par le chauffage du produit à 90°C pendant 40 minutes. Il est clair que les granules se sont fragmentés et ne sont plus intacts. Les granules représentés sur la figure 6, qui ont été réticulés par de l'urée-formaldéhyde, sont intacts et homogènes, avec une "rondeur" bien définie. On soumet l'échantillon de la figure 6 à des conditions de chauffage identiques, à 90°C pendant 40 minutes. Il ressort clairement des résultats représentés de ces essais que la modification particulière apportée au produit à gros granules par réticulation améliore considérablement sa résistance à la chaleur, en le rendant encore plus utile dans les traitements d'enduction de papier de reproduction sans carbone que l'on effectue à des températures élevées.

On observe ces mêmes échantillons au moyen d'un microscope de Kofler à platine chaude pour déterminer la température à laquelle 100% des granules perdent leur biréfringence. On observe également les échantillons au moyen d'un amylographe pour déterminer leur point de gélatinisation. La température de gélatinisation enregistrée est la température à laquelle les granules commencent à passer à l'état pâteux, ce qui augmente leur viscosité Brabender. On note les résultats suivants :

	Platine chaude de Kofler (100 % de perte de biréfringence)	Amylographe de Brabender GP
25 Gros granules	62°C	82-85°C Le produit passe à l'état pâteux
30 Gros granules réticulés	68°C	Pas de passage à l'état pâteux

Le faible degré de réticulation par l'urée-formaldéhyde utilisée élève le point de gélatinisation de 6°C, comme on l'observe avec le microscope de Kofler à platine chaude. La comparaison avec l'amylographe est encore plus nette. L'échantillon à gros granules n'ayant pas subi de réticulation s'avère être passé à l'état pâteux à une température de 82 à 85°C. Le produit réticulé ne présente pas de passage à l'état pâteux, lorsqu'on le soumet

aux mêmes conditions.

On envisage également d'utiliser d'autres réactifs de réticulation, comme l'épichlorhydrine, l'acétaldéhyde, l'urée-formaldéhyde, dans des proportions comprises entre des proportions
5 en poids de 30 à 50% d'urée à 30 à 50% de formaldéhyde. On obtient cependant les meilleurs résultats en utilisant un mélange réactif urée-formaldéhyde-eau dans la proportion de 29 : 59 : 15. Ce dernier mélange réactif s'avère très adaptable au procédé de fabrication, et c'est le plus facile à manipuler. On le trouve
10 chez E.I. duPont, Inc., sous la dénomination de "UF 85".

On ajuste le degré de réticulation en contrôlant la fluidité alcaline du mélange réactionnel renfermant l'agent de réticulation et la dispersion d'amidon, et en effectuant la neutralisation par de l'acide sulfurique dès que l'on obtient un intervalle
15 de fluidité alcaline compris entre environ 49 et 76 ml, mesuré sur 2,5 g d'amidon (à sec) dans une solution de 100 ml. La fluidité alcaline actuellement préférée sur un échantillon de 2,5 g est d'environ 59. On arrête la réaction à ce moment, du fait qu'il s'est avéré que ce degré de réticulation particulier inhibe suf-
20 fisamment le produit d'amidon pour donner une stabilité à la chaleur suffisante aux granules réticulés pour qu'ils conservent leur forme aux températures élevées requises au cours du procédé d'en-
duction du papier sans carbone.

L'essai de fluidité alcaline qui vient d'être décrit est
25 considéré actuellement comme le moyen le plus commode pour ajuster le degré de réticulation. Cet essai est décrit de façon générale dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.238.193, aux colonnes 7 et 8, lignes 40 à 61 et 1 à 9, respectivement. On détermine la concentration de la dispersion d'amidon alcaline pour un échantil-
30 lon d'essai particulier en ajoutant 90 ml d'hydroxyde de sodium 0,25 N à une suspension de gâteau d'amidon humide lavé à l'eau, filtré, neutralisé, renfermant 2,5 g du dérivé d'amidon réticulé, (pourcentage à sec). On met en suspension l'échantillon d'amidon dans de l'eau pour obtenir 10 ml du poids d'eau total avant addi-
35 tion de 90 ml d'hydroxyde de sodium 0,25 N. Après avoir mélangé la suspension d'amidon avec la solution d'hydroxyde de sodium, on agite la suspension à une vitesse comprise entre 450 et 460 tours par minute, pendant trois minutes, pour faire passer l'amidon à l'état de pâte. On verse la solution d'amidon obtenue dans un
40 entonnoir de fluidité présentant une durée de passage d'eau.

spécifique comprise entre 30 et 40 secondes. Le nombre de millilitres de solution d'amidon passant par l'entonnoir au cours du "temps de passage d'eau" (défini plus loin) est la fluidité alcaline de l'amidon. On contrôle le degré de réticulation en répétant l'essai ci-dessus à intervalles réguliers avec des échantillons prélevés dans le mélange réactionnel. Lorsque l'essai de fluidité alcaline correspond à l'intervalle souhaité, on arrête la réaction de réticulation.

L'entonnoir de fluidité utilisé pour les essais de fluidité alcaline décrits ici comprend deux parties principales, un corps d'entonnoir et une extrémité d'entonnoir qui lui est vissée. On peut utiliser une simple soupape de type à plongeur sur une tige de verre pour ajuster manuellement le débit passant par l'orifice de l'entonnoir. Les pièces de l'entonnoir sont usinées avec précision à partir d'une matière première d'acier inoxydable, et polis de façon à présenter des surfaces très lisses sur toutes les parties qui entrent en contact avec les échantillons d'essai.

Le corps de l'entonnoir constitue un récipient de forme générale conique présentant un angle (ou une convergence) de 60° entre les parois d'entonnoir convergentes opposées. La hauteur du corps d'entonnoir est suffisante pour retenir au moins un échantillon de 100 ml, et un orifice et un passage de fluide de 0,705 cm est formé à la portion la plus étroite de l'entonnoir, pour assurer la fixation à l'extrémité d'entonnoir. Le passage de fluide a 3,80 cm de long de l'orifice à l'extrémité étroite du corps d'entonnoir. L'orifice large opposé du corps d'entonnoir est orienté vers le haut, et la valve convergente est insérée vers le bas, de dessus, dans l'orifice plus petit au cours des essais. Le fonctionnement de la valve en fonction de la "durée de passage d'eau" de l'entonnoir donne les lectures de l'essai. L'extrémité d'entonnoir est un élément cupuliforme vissé sur l'extrémité étroite du corps d'entonnoir. La chambre intérieure de l'extrémité d'entonnoir est hémisphérique, et elle a un diamètre de 0,475 cm avec une ouverture inférieure centrale de 1,78 mm, de 1,25 mm de long. La hauteur totale de l'extrémité inférieure du passage du corps d'entonnoir à l'orifice inférieur extérieur de l'extrémité d'entonnoir comprend la hauteur de la chambre sphérique (2,50 mm) et la longueur (1,25 mm) de l'ouverture de l'extrémité d'entonnoir.

L'appareil composite décrit ci-dessus est disposé verticalement au-dessus d'un cylindre gradué, pour effectuer les essais

effectifs. Au début de chaque essai, on contrôle le "temps de passage d'eau" de l'appareil en faisant couler 100 ml d'eau pure par le canal et en mesurant la durée totale écoulée. Le "temps de passage d'eau" devient alors la durée en fonction de laquelle

5 on effectue les essais sur chaque échantillon.

On mesure l'écoulement à travers l'entonnoir pendant le "temps de passage d'eau" en millilitres, et on le note après chaque essai. On lave l'entonnoir à fond entre tous les essais, pour éviter des observations irrégulières. On peut utiliser d'au-

10 tres concentrations d'amidon, comme il a été indiqué, pour les essais. Par exemple, dans certains cas, il est désirable d'utiliser un échantillon de 5 à 10 g (à sec). Dans de tels cas, on utilise de l'hydroxyde de sodium 0,375 N. Pour le reste, l'appareillage et le mode opératoire sont identiques.

15 L'amidon à gros granules et l'amidon à gros granules réticulés selon l'invention présentent tous deux des dimensions de passage à travers un tamis bien plus élevées que de l'amidon de blé de qualité première et de l'amidon de blé de qualité première réticulé de façon comparable, comme le montre le tableau

20 ci-dessous.

TABIEAU I

<u>Amidon particulier</u>	<u>Dimension de passage minimale des mailles du tamis (microns)</u>
Amidon de blé à gros granules	19,1
25 Amidon de blé à gros granules réticulé	20,8
Amidon de blé de qualité première	10,8
Amidon de blé de qualité première réticulé	10,2

L'appareillage utilisé pour obtenir les dimensions de passage ci-dessus est un "Fisher Model 95 Sub-Sieve Sizer", que l'on trouve
 30 chez Fisher Scientific Co., Inc., Instrument Division, Pittsburgh, Pennsylvania. Lorsqu'on le fait fonctionner selon les instructions données, cet instrument donne des mesures rapides et reproductibles de dimensions granulométriques moyennes de la gamme de 0,2 à 50 microns (Fisher Instruction Manual, Instrument Division,
 35 numéro de catalogue 14-311). On lit directement chaque mesure sur la courbe de l'abaque de calcul se trouvant dans la moitié supérieure de l'instrument. On mesure la perméabilité à l'air et on la convertit en dimension granulométrique moyenne, en s'appuyant

- sur le principe que l'air passe plus facilement à travers un lit de poudre grossière qu'à travers un lit de poudre fine, identique par ailleurs, de même forme de lit, de même volume apparent, et de même pourcentage de vides. On obtient des mesures de dimension granulométrique moyenne en raison de différences de granulométrie générale de la matière, c'est-à-dire de différences de diamètre de pore moyen et de surface interstitielle totale. Bien que basée sur des formules complexes, la normalisation des conditions par Ernest L. Gooden et Charles M. Smith ont permis d'obtenir une lecture directe de la dimension granulométrique moyenne d'un échantillon à partir de l'instrument, sans calculs mathématiques (Gooden E.L. & Smith, Charles M., Industrial Engineering Chemistry Analytical Edition 12 : 479-482 (1.940)).

ANALYSE COMPARATIVE

- On compare les produits à gros granules et à petits granules obtenus selon l'invention à de l'amidon de blé de qualité première, en ce qui concerne la teneur en protéines, en cendre, en produits solubles dans l'eau, en pellicule et en graisse, et l'on obtient les résultats suivants :

20

TABLEAU II

% EN POIDS (A SEC) OBTENU PAR ANALYSE DE L'ENSEMBLE DE
L'ECHANTILLON

	Amidon à gros <u>granules</u>	Amidon à petits <u>granules</u>	Amidon de blé de qualité <u>première</u>
25 Protéine	0,28	1,11	0,47
Cendre	0,138	0,233	0,221
Produits solubles dans l'eau (hydrates de carbone)	0,92	1,32	1,82
30 Fibres	0,07	0,16	0,08
Fibres cellulosiques (résidus de cosses de grains de blé)			
35 Graisses (extraction à l'éther seulement)	0,01	0,17	0,18

L'analyse ci-dessus montre clairement que la teneur en protéines de l'amidon de blé de qualité première est surtout le fait de la portion à petits granules. La teneur en protéines de la fraction à petits granules est plus du double de celle de l'amidon de blé de qualité première ; tandis que la teneur en protéines de la fraction à gros granules n'est que d'environ 60% de celle du blé de qualité première. La teneur en cendres de l'amidon de blé de qualité première est plus d'une fois et demie supérieure à celle du produit d'amidon à gros granules selon l'invention.

Ce qui est le plus remarquable dans cette analyse, c'est l'absence complète d'hydrates de carbone solubles dans l'eau provenant du produit d'amidon à gros granules selon l'invention. La teneur en graisse déterminée par extraction à l'éther de l'amidon à gros granules n'est que de 0,01%, chiffre qui se compare à 0,17 et 0,18% respectivement, pour les échantillons d'amidon de blé à petits granules et de qualité première.

EFFET D'OXYDATION - ESSAIS DE COMPARAISON.

Au cours d'une autre comparaison, on met en suspension de l'amidon de blé de qualité première, de l'amidon de blé à gros granules et de l'amidon de blé à petits granules, puis on les oxyde par les procédés suivants, pour comparer l'oxydabilité de chacune de ces matières de départ pour des produits courants. Les procédés d'oxydation utilisés sont indiqués ci-dessous :

- 1) Faible pH : suspension $\xrightarrow{\text{pH } 2,5-3,0}$ Addition de NaOCl $\xrightarrow{\text{Niveau } 3\% (\text{Cl}_2/\text{amidon})}$
 7 g
 $\xrightarrow[3 \text{ h oxydation}]{} \xrightarrow[\text{Neutralisation par } \text{Na}_2\text{SO}_3]{} \xrightarrow{\text{sec}}$
- 2) Fort pH : suspension $\xrightarrow{\text{pH}}$ pH à 8,5 pour 18% $\xrightarrow{\text{cendre de soude}}$
 5 g
 addition de NaOCl $\xrightarrow{\text{Niveau } 2,5\% (\text{Cl}_2/\text{amidon})}$ 3 h $\xrightarrow[\text{oxydation}]{} \xrightarrow[\text{Neutralisation par } \text{Na}_2\text{SO}_3]{} \xrightarrow{\text{sec}}$

On effectue des mesures de viscosité sur les échantillons ci-dessus, au moyen d'un viscosimètre "Ostwald-Fenske Model 200", au moyen d'un agitateur à vitesse constante réglé à 100 à 200 tours par minute. On utilise un bain d'eau à température

constante de $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. On stabilise tous les réactifs et les instruments de verre à la même température. On utilise un chronomètre gradué à intervalles de 0,1 secondes pour chronométrer les essais. On utilise une solution de NaOH à 0,50N pour compléter

5 les suspensions amidon-alcali.

Le mode opératoire de l'essai est en général le suivant :

1. On pèse d'abord les six échantillons à essayer (3 à faible pH et 3 à pH élevé) pour obtenir 7 g (à sec) dans chaque échantillon.

10 2. On place alors l'échantillon dans un bécher de 250 ml.

3. On ajoute 10 ml d'eau distillée au bécher, et on agite jusqu'à ce que la pâte amidon-eau devienne complètement lisse.

4. On place alors le bécher dans un bain d'eau à 40°C et on agite au moyen d'un agitateur à vitesse constante, à une vitesse de 100 à 200 tours à la minute.

15 5. On ajoute 90 ml de NaOH à 0,5N, et l'on fait démarrer le chronomètre.

6. On agite la suspension amidon-alcali, jusqu'à ce qu'elle soit complètement dépourvue de grumeaux, pendant une durée comprise entre 3 et 7 minutes.

7. On fait alors passer 10 ml de la suspension amidon-alcali dépourvue de grumeaux de l'échantillon au viscosimètre "Ostwald-Fenske" en utilisant une pipette de 10 ml.

8. On fait monter l'échantillon dans la branche étalonnée du viscosimètre, et on l'y maintient 9 minutes, avant de chronométrer l'écoulement de la marque supérieure à la marque inférieure.

9. On libère l'échantillon en déclenchant le chronomètre, et on note la durée d'écoulement de l'échantillon.

30 La viscosité en secondes est la durée que met l'échantillon à s'écouler d'une marque à l'autre.

Les résultats des essais effectués pour les six échantillons d'amidon oxydé sont les suivants.

TABLEAU III.

35	<u>ECHANTILLON</u>	Viscosité en secondes	
		Faible pH*	Fort pH**
	Ao. Amidon de blé de qualité première - oxydé	30	32
	Co. Amidon de blé à gros granules - oxydé	22	20
	Do. Amidon de blé à petits granules - oxydé	45	50

BAD ORIGINAL

*c'est-à-dire 7 grammes du produit sec $\hat{=}$ durée d'écoulement de 30 secondes dans les conditions décrites, pour de l'amidon normal.

5 **c'est-à-dire 5 grammes du produit sec = 32 secondes, comme indiqué.

Il ressort du tableau III, qu'il existe une différence d'effet de l'oxydation par les halogènes. Le produit d'amidon à gros granules (échantillon Co) selon l'invention est dilué par oxydation beaucoup plus que l'amidon de blé de qualité première (échantillon Ao) ou le sous-produit d'amidon à petits granules selon l'invention (échantillon Do). La valeur de viscosité inférieure indique une viscosité inférieure pour l'échantillon examiné, et l'échantillon Co a la viscosité la plus faible à la fois à pH 2,5 à 3 et à pH 8,5. L'échantillon Do conserve une viscosité
10 relativement élevée, même après oxydation, ce qui indique un effet de dilution relativement faible par oxydation, une faible variation se faisant sentir lorsqu'on modifie le pH. Il est clair que la dimension des granules a une influence sur l'effet de l'oxydation par les halogènes, l'amidon à gros granules (échantillon Co) pré-
15 sentant la plus grande valeur.

PROCEDE ET APPAREILLAGE POUR LE METTRE EN OEUVRE.

L'installation de traitement permettant d'obtenir l'amidon à grands granules selon l'invention est représenté schématiquement sur la figure 7. Les composants les plus importants de l'instal-
25 lation sont les hydrocyclones 1 et 2. Dans l'installation préférée, les hydrocyclones 1 et 2 sont tous identiques, et ils ont les dimensions suivantes :

	a) Diamètre, section cylindrique	2,60 cm
	b) Hauteur, section cylindrique	1,50 cm
30	c) Diamètre, ouverture d'introduction	0,475 cm
	d) Diamètre, oeil du tourbillon	0,875 cm
	e) Longueur, oeil de tourbillon à l'intérieur de l'hydrocyclone	2,25 cm
	f) Diamètre, ouverture de décharge	0,89 cm
35	g) Angle au sommet	16°

On trouve un éliminateur d'impuretés "Doxie, Type P", présentant les dimensions ci-dessus, chez Dorr-Oliver, Inc., Stamford, Connecticut, et on l'a utilisé avec succès dans l'instal-
40 lation selon l'invention. On envisage d'apporter différentes modifications de dimensions, du moment que l'on prend d'autres

mesures de compensation. Par exemple, si l'on utilise une pression d'alimentation supérieure, on peut utiliser des hydrocyclones un peu plus grands. Il faut s'attendre à ce qu'un hydrocyclone plus petit fonctionne mieux à une pression d'alimentation inférieure. On peut également utiliser des hydrocyclones de différentes dimensions pour la séparation correspondant au premier passage et pour la séparation correspondant au second passage.

Pour obtenir les meilleurs résultats, il s'est avéré que l'on peut disposer en série au moins deux hydrocyclones 1 et 2, comme le montre la figure 7, de façon que la conduite d'entrée 3 pénètre dans l'ouverture d'alimentation de l'hydrocyclone 1 pour envoyer une charge de suspension d'amidon liquide de qualité première sous pression au courant tourbillonnaire naturel à l'intérieur de l'hydrocyclone 1. La teneur en matières solides d'introduction qui a donné les meilleurs résultats est d'environ 7,5°Bé. La charge de l'hydrocyclone 1 doit être une suspension d'amidon de blé de qualité première colloïdale naturelle pratiquement dépourvue de fibres et de gluten. Comme on l'a mentionné précédemment, l'installation ne fonctionne pas correctement sur des granules d'amidon de qualité première remis en suspension qui ont été séchés. Il se produit apparemment une variation de capacité d'hydratation provoquée par le processus de séchage, et qui empêche l'effet de séparation dans les hydrocyclones.

La suspension d'amidon de blé colloïdal naturel constituant la charge de l'installation peut être le produit du "procédé d'écrasement" bien connu pour produire l'amidon de blé. Une installation de ce type est décrite page 58 dans Whistler et autres, Vol. II op. cit., et différentes autres publications, parmi lesquelles les brevets des États-Unis d'Amérique n° 2.453.310, 2.504.962, 2.517.149 et 2.537.811. Le procédé de broyage de l'amidon est susceptible de nombreuses variantes, mais les conditions les plus importantes d'alimentation de l'installation de traitement selon l'invention consistent en ce qu'elle soit sous forme de suspension colloïdale naturelle ne renfermant que de l'amidon de qualité première et qu'elle soit pratiquement dépourvue d'autres matières comme des sels, du gluten et des fibres qui ont tendance à influencer fâcheusement l'effet de séparation des hydrocyclones. Si la suspension d'alimentation ne contient pas la teneur en substances solides désirée, on la concentre ou on la dilue, selon les nécessités, pour amener la teneur en substances solides à environ

7,5° Bé (13,55% de matières solides, à sec). La pompe 4 fournit une pression d'alimentation d'entrée d'environ 10,5 à 14 kg/cm². On peut augmenter cette pression d'entrée, une certaine amélioration de la concentration en grands granules se faisant remarquer avec l'augmentation de la pression d'alimentation. La disponibilité de l'appareillage, les dépenses d'énergie électrique et d'autres considérations semblables, parmi lesquelles le rendement désiré, influenceront le degré d'augmentation de la capacité de la pompe considéré comme viable.

La conduite de sortie de trop-plein 5 amène le sous-produit à petits granules selon l'invention à une centrifugeuse DeLaval 6, où il est déshydraté. On peut alors filtrer, laver puis sécher de façon classique le produit à petits granules. Le produit à petits granules renferme des granules d'amidon pratiquement tous inférieurs à 12 microns.

La conduite de courant de fond 7 provenant de l'hydrocyclone 1 est maintenue à une teneur en matières solides d'environ 19,0 à 19,6° Bé (34,31% de matières solides, à sec). Cette suspension partiellement séparée est alors diluée avec de l'eau, à une teneur en matières solides d'environ 7,4 à 7,6° Bé (teneur en substances solides de 13,55%) en amont d'une pompe d'alimentation de second passage 8. La suspension diluée partiellement séparée est alors envoyée sous forme de charge d'entrée à l'hydrocyclone 2 par la conduite d'alimentation d'entrée de second passage 9. La pression d'alimentation d'entrée est maintenue à environ 10,5 à 14,7 kg/cm², une pression d'alimentation d'environ 14 kg/cm² étant préférée.

On recommence le processus de séparation dans les hydrocyclones 2 pour obtenir un trop-plein passant par les conduites 10 contenant pratiquement tous les granules restants de dimension inférieures à 12 microns. La sortie de courant de fond des hydrocyclones 2 est étranglée pour maintenir la densité de courant de fond à environ 19,0 à 19,6° Bé (34,31% de matières solides, à sec).

Cette suspension de sortie du courant de fond des hydrocyclones 2 renferme le produit d'amidon à gros granules selon l'invention, dont on a éliminé pratiquement tous les petits granules. La suspension de sortie à gros granules est recueillie par la conduite 11, puis "finie" de la façon normale. Les stades de finition peuvent comprendre un tamisage grossier, un filtrage et un séchage. On peut broyer le gâteau sec dans un broyeur "Jeffrey".

en prenant soin d'éviter de fragmenter les granules.

Le produit d'amidon à gros granules séché selon l'invention a sensiblement l'apparence représentée sur la figure 4. Comme le montre cette figure, ce produit comprend des granules beaucoup plus gros que l'amidon de qualité première de départ représenté sur la figure 2. De plus, une comparaison entre la figure 4 et la figure 3 montre clairement la différence de dimension de granules frappante entre le sous-produit à petits granules et le produit à gros granules.

On modifie encore le produit à gros granules de la façon suivante.

PROCESSUS DE RETICULATION

On utilise le mélange urée-formaldéhyde-eau (UF-85) comportant une proportion en parties de 29 : 59 : 15, dans l'ordre indiqué ci-dessus, pour réticuler le produit d'amidon à gros granules. On met d'abord le produit d'amidon en suspension, de façon à obtenir une teneur en matières solides de 20 à 23° Bé et l'on ajuste le pH à environ 2,8 à 3,0 avec de l'HCl concentré. On ajoute alors l'agent de réticulation UF-85 à la suspension à une teneur en poids d'environ 0,7% et on laisse la réaction avancer à la température ambiante pendant 3 heures. On ajuste alors le pH à 5,5 à 6,0, au moyen d'une solution de cendre de soude de 14 à 18% en poids. On dilue alors la suspension à 12 à 15° Bé et on la sèche. Le produit d'amidon à gros granules réticulé réalisé de la façon ci-dessus présente une plus grande résistance à la chaleur que le produit à gros granules comparable non réticulé. Les gros granules réticulés conservent leurs formes sans passage à l'état pâteux après avoir été chauffés à 90°C pendant 40 minutes, comme le montre la figure 6. Cette résistance à la chaleur accrue rend le produit réticulé utile pour des opérations d'enduction de papier de reproduction additionnels, impliquant des stades à haute température qui détruisent les gros granules non modifiés.

PRODUIT RETICULE OXYDE

Une combinaison du procédé de réticulation qui vient d'être décrit avec le procédé d'oxydation décrit précédemment s'est avéré utile pour améliorer les propriétés de l'amidon à gros granules selon l'invention, au-delà des effets obtenus avec une seule des deux modifications. On prépare le produit oxydé réticulé

selon le schéma général ci-dessous :

	(a)	(b)	(c)
Amidon de blé	Oxydé à pH	Réticulation	Ajustement du
5 à gros granules	acide, 3	au moyen de	pH à 5,5 avec
	au moyen de	"UF-85"	Na ₂ CO ₃
Suspension	NaOCl	(1,6% en	
	0,04% (Cl ₂ /Amidon)	poids à sec)	
10	Durée : 2 h	Durée : 3 h	

- Après la réticulation, on filtre, on lave et on sèche le produit. On effectue des essais en fabriquant du papier de reproduction sans carbone, en comparant le produit à gros granules réticulé avec de l'amidon d'arrow-root, avec le produit à gros granules non modifié, et avec le produit oxydé à gros granules, tel que l'échantillon Co décrit précédemment. On utilise les échantillons pour enduire le papier de reproduction dans un procédé au cours duquel on fait subir aux particules d'amidon un chauffage soutenu à environ 66°C pendant environ deux heures.
- 20 On observe alors les indices de "salissure", ce qui est une observation optique du degré de protection offert au cours de la manipulation par les particules d'amidon aux particules d'encre en micro-capsules dans le revêtement du papier. Le produit à gros granules réticulé oxydé décrit ci-dessus présente des propriétés
- 25 satisfaisantes dans ces comparaisons, tout aussi bonnes que l'arrow-root, et c'est un produit de remplacement idéal de celui-ci.

Le nouveau produit d'amidon de céréales à gros granules selon l'invention, le sous-produit d'amidon de céréales à petits granules et le produit d'amidon de céréales à gros granules modifié selon l'invention sont tous utiles dans un certain nombre d'applications spéciales dans lesquelles l'amidon de céréales n'était pas considéré autrefois comme utile. L'invention permet d'utiliser un amidon de céréales abondant, tel que l'amidon de blé d'orge ou de seigle, pour remplacer l'amidon d'arrow-root très rare et coûteux, en particulier dans des applications telles que les poudres de lithographie anti-macule et le papier de reproduction sans carbone, où la forme et la dimension des granules sont importantes.

40 Les amidons de blé, d'orge et de seigle ont une distribution naturelle de granules plus grands de dimensions supérieures

BAD ORIGINAL

à 30 microns et de petits granules de dimensions inférieures à 10 microns, avec peu de granules de dimension intermédiaire.

Les gros granules de ces amidons de céréales naturels particuliers ont une forme de rondeur uniforme, une dimension et un aspect semblables aux granules d'amidon d'arrow-root. La production mondiale annuelle des graines de céréales, à partir desquelles on fabrique des amidons est approximativement :

	Blé -	400 milliards de litres	(1.970)
	Orge -	182 milliards de litres	(1.970)
10	Seigle -	54 milliards de litres	(1.966)

L'arrow-root est rare et beaucoup plus cher que les amidons ci-dessus, de sorte que le produit et le procédé selon l'invention permettent d'obtenir un produit de remplacement de l'amidon d'arrow-root bon marché et facile à se procurer. L'invention est rendue possible par la découverte importante qu'il faut effectuer la séparation au moyen d'hydrocyclones sur une suspension d'amidon de qualité première colloïdal naturel aussi dépourvue que possible d'autres matières telles que du sel, des fibres et du gluten, et qui n'a pas été séchée juste après le broyage à l'état humide. On a également trouvé, en particulier lorsqu'on traite de l'amidon de blé, qu'il faut effectuer la séparation au moyen d'hydrocyclone de premier passage et d'un hydrocyclone de second passage, en utilisant le courant de fond partiellement séparé provenant de l'hydrocyclone de premier passage, comme entrée d'alimentation du second hydrocyclone.

On choisit avec soin toutes les dimensions des hydrocyclones, et ils n'ont pas de parties mobiles. La séparation est fonction de la teneur en matières solides (densité) de la charge d'entrée de l'hydrocyclone, de la pression d'entrée, et de l'équilibre d'étranglement du trop-plein et du courant de fond. Pour obtenir la séparation de dimensions la plus désirable donnant un produit dont 55% en poids au moins de ses granules ont une dimension supérieure à 22 microns, il faut maintenir la teneur en matières solides d'entrée de la charge des hydrocyclones de premier passage et de second passage à environ 7,5° Bé, et il faut maintenir la pression de la pompe à liquide dans la conduite d'alimentation à environ 11,9 à 14,7 kg/cm².

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un produit à gros granules dont les dimensions granulométriques se comparent

à celles de l'arrow-root de la façon suivante.

TABLEAU IV.

<u>Amidon de blé à gros granules</u>			<u>Arrow-root</u>		
% en poids	Dimension		% en poids	Dimension	
5	25	28 microns et plus	25	30 microns et plus	
	50	24 " " "	50	26	" " "
	75	20 " " "	75	23	" " "

Il va de soi que l'on peut apporter à la description précédente de nombreuses modifications de détail sans, pour cela,
 10 sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Produit amélioré d'amidon de céréales à gros granules, choisi parmi le blé, l'orge et le seigle, caractérisé en ce qu'au moins 22% environ du nombre total de granules ont une dimension d'au moins 22 microns, environ 99% en poids des granules ont une dimension d'au moins 12 microns, et en ce que ledit amidon est
5 pratiquement dépourvu d'autres matières.
2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins 55% en poids des granules ont une dimension supérieure à 22 microns.
- 10 3. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amidon est de l'amidon de blé de qualité première obtenu à partir d'un procédé d'écrasement continu à l'état humide pour obtenir une suspension d'amidon colloïdal naturel, que l'on soumet alors à la séparation par hydrocyclones pendant qu'il est
15 encore dans l'état de suspension colloïdale naturelle.
4. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que les granules d'amidon ont encore subi une réticulation pour augmenter leur stabilité à la chaleur.
5. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce
20 que les granules d'amidon ont été réticulés avec de l'urée-formaldéhyde.
6. Produit selon la revendication 5, caractérisé en ce que les granules demeurent intacts lorsqu'on les chauffe à une température de 90°C pendant environ 40 minutes.
- 25 7. Produit selon la revendication 5, caractérisé en ce que les granules d'amidon sont également oxydés.
8. Produit selon la revendication 7, caractérisé en ce que les granules sont oxydés par de l'hypochlorite de sodium.
9. Produit selon la revendication 7, caractérisé en ce
30 que la température de gélatinisation des granules est supérieure d'environ 6°C à la température de gélatinisation de l'amidon de blé à gros granules non modifié, ce qui est mis en évidence par les pertes de biréfringence que l'on observe avec un microscope "Kofler" à platine chaude.
- 35 10. Produit d'amidon selon la revendication 9, caractérisé en ce que la température à laquelle la perte de biréfringence se produit dans le produit oxydé réticulé est d'environ 68°C.

11. Produit selon la revendication 11, caractérisé en ce que les granules d'amidon ont été modifiés par un acide.

12. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amidon a subi une réticulation par l'épichlorhydrine, pour
5 augmenter la stabilité à la chaleur des granules d'amidon.

13. Produit selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'amidon a également été oxydé.

14. Produit amélioré d'amidon de céréales à gros granules choisi parmi les amidons de blé, d'orge ou de seigle, caractérisé
10 en ce que ledit amidon comprend au moins 22% de granules d'une dimension égale ou supérieure à 22% en poids, ledit amidon ayant en outre été modifié par oxydation par de l'hypochlorite de sodium, et réticulation par de l'urée-formaldéhyde, de façon qu'un échantillon de 2,5 g dudit amidon ait une fluidité alcaline d'en-
15 viron 49 à 69.

15. Produit selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'amidon est de l'amidon de blé et en ce qu'il présente une température de gélatinisation supérieure d'environ 6°C à celle d'un échantillon comparable de l'amidon de blé à gros granules
20 non modifié dont il dérive.

16. Produit amélioré d'amidon de céréales à gros granules, choisi parmi les amidons de blé, d'orge et de seigle, ledit amidon comprenant au moins 99% en poids de granules d'une dimension d'au moins 12 microns, et en ce qu'il est pratiquement dépourvu d'hy-
25 drates de carbone solubles dans l'eau, et renferme moins d'environ 0,01% de graisses pouvant être extraites à l'éther.

17. Produit selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'au moins 22% environ du nombre total de granules ont une dimension supérieure ou égale à 22 microns.

30 18. Produit selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il a été encore modifié par réticulation par de l'urée-formaldéhyde ou de l'épichlorhydrine.

19. Produit selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il a été oxydé.

35 20. Produit selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il a été oxydé par de l'hypochlorite de sodium et réticulé par de l'urée-formaldéhyde ou de l'épichlorhydrine à un degré de réticulation et à un degré d'oxydation augmentant la température de gélatinisation d'environ 6°C par rapport à la température de gé-
40 latinisation de l'amidon à gros granules non modifié.

BAD ORIGINAL

21. Procédé de fabrication d'un amidon amélioré de céréales à gros granules choisi parmi les amidons de blé, d'orge et de seigle, caractérisé en ce que l'on fait subir à une suspension colloïdale naturelle de l'amidon choisi une séparation hydrocyclonique dans un premier hydrocyclone, on recueille la suspension de courant de fond à gros granules partiellement séparés du premier hydrocyclone, on fait subir à la suspension de courant de fond à gros granules partiellement séparés une séparation hydrocyclonique dans un second hydrocyclone et l'on recueille le courant de fond à gros granules du second hydrocyclone pour obtenir un amidon de céréales à gros granules comportant au moins 22% de granules de dimension au moins égale à 22 microns, et pratiquement dépourvu de matières autres que l'amidon.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'amidon est de l'amidon de blé fabriqué par le procédé d'écrasement continu, et en ce que la suspension d'alimentation du premier hydrocyclone et du second hydrocyclone est maintenue à environ 7,5° Bé.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le premier hydrocyclone et le second hydrocyclone ont sensiblement les dimensions suivantes :

a)	Diamètre, section cylindrique	2,60 cm
b)	Hauteur, section cylindrique	1,50 cm
c)	Diamètre, ouverture d'alimentation	0,475 cm
d)	Diamètre, oeil de tourbillon	0,875 cm
e)	Longueur, oeil de tourbillon à l'intérieur de l'hydrocyclone	2,25 cm
f)	Diamètre, ouverture de décharge	0,89 cm
g)	Angle au sommet	16°

24. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la suspension colloïdale naturelle est une suspension d'amidon de blé pratiquement dépourvue de sels, de fibres, de gluten et de toutes matières étrangères.

25. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que l'on maintient la pression hydraulique d'alimentation du premier hydrocyclone et du second hydrocyclone dans l'intervalle d'environ 10,5 à 14,7 kg/cm² au-dessus de la pression atmosphérique.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en c

que l'on maintient la pression d'alimentation d'entrée du premier hydrocyclone à environ 14 kg/cm^2 au-dessus de la pression atmosphérique.

27. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce
5 que l'on dilue le courant de fond partiellement séparé provenant du premier hydrocyclone avec de l'eau pour obtenir une suspension d'entrée partiellement séparée d'alimentation du second hydrocyclone, à une teneur en substances solides d'alimentation d'environ $7,5^\circ \text{ Bé}$, et environ 13,55% de matières solides (pourcentage
10 à sec).

28. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'on recueille le trop-plein d'amidon à petits granules du premier et du second hydrocyclones.

29. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce
15 qu'il est utilisé comme particules protectrices dans une surface enduite de micro-capsules pouvant être rompues, pour empêcher la rupture prématurée en cours de manipulation.

30. Produit selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est utilisé comme particules protectrices dans une surface
20 enduite de micro-capsules pouvant être rompues, pour empêcher la rupture prématurée en cours de manipulation.

31. Produit selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est utilisé comme particules protectrices dans une surface enduite de micro-capsules pouvant être rompues, pour empêcher la
25 rupture prématurée en cours de manipulation.

32. Produit selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est utilisé comme particules protectrices dans une surface enduite de micro-capsules pouvant être rompues, pour empêcher la rupture prématurée en cours de manipulation.

30 33. Produit selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il est utilisé comme particules protectrices dans une surface enduite de micro-capsules pouvant être rompues, pour empêcher la rupture prématurée en cours de manipulation.

Fig. 1.

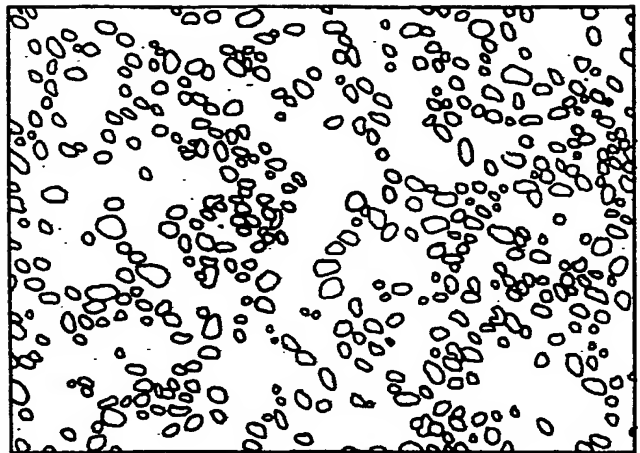


Fig. 2.

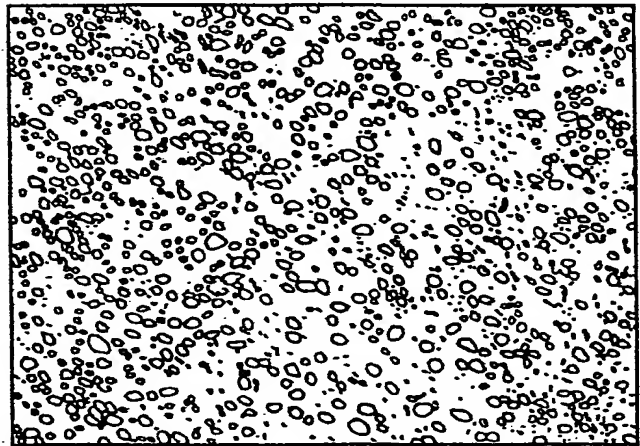
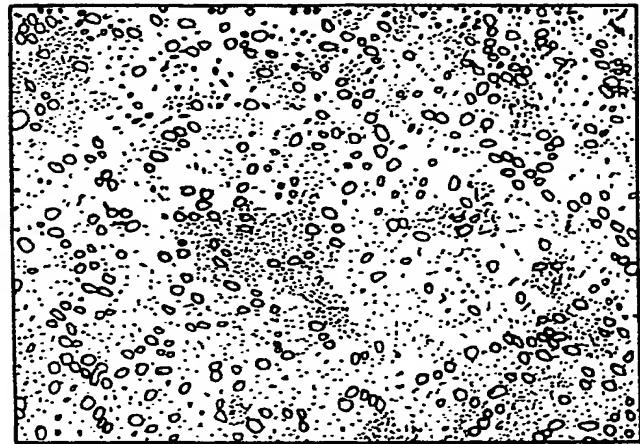


Fig. 3.



2239524

Fig. 4.

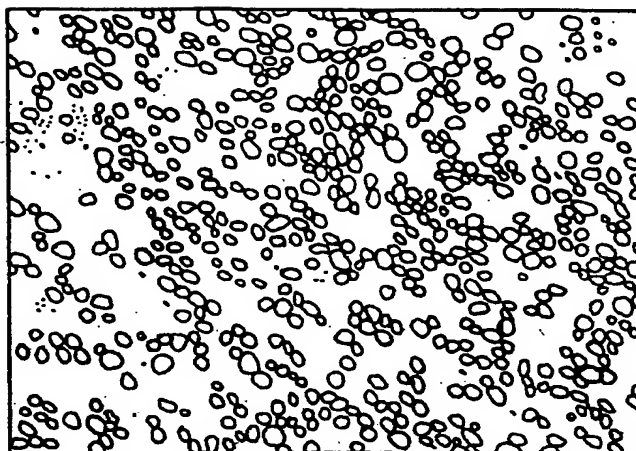
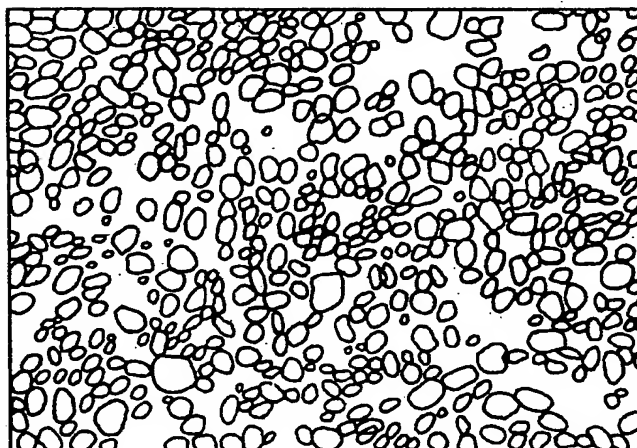


Fig. 5.



Fig. 6.



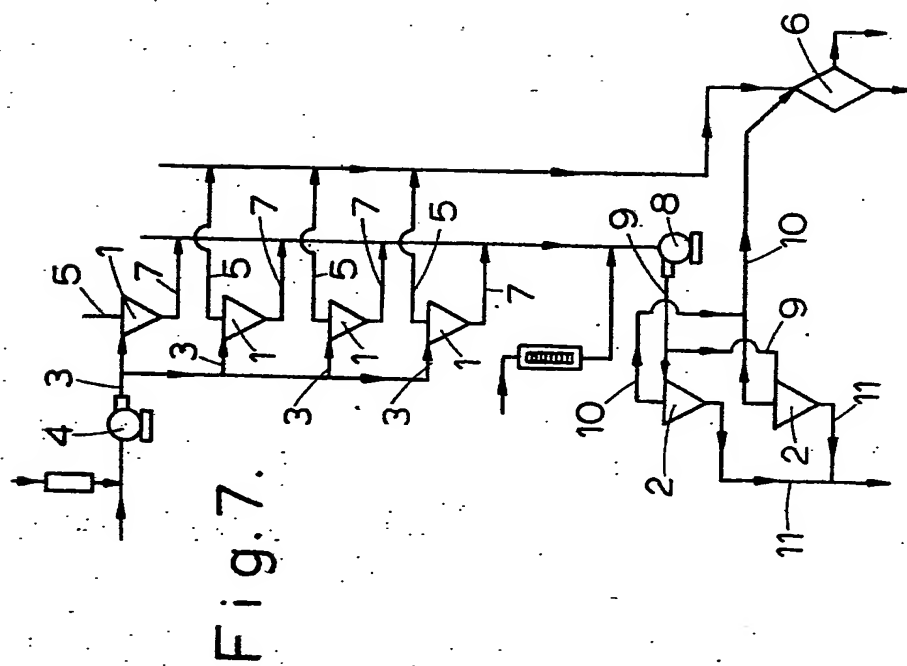


Fig. 7.

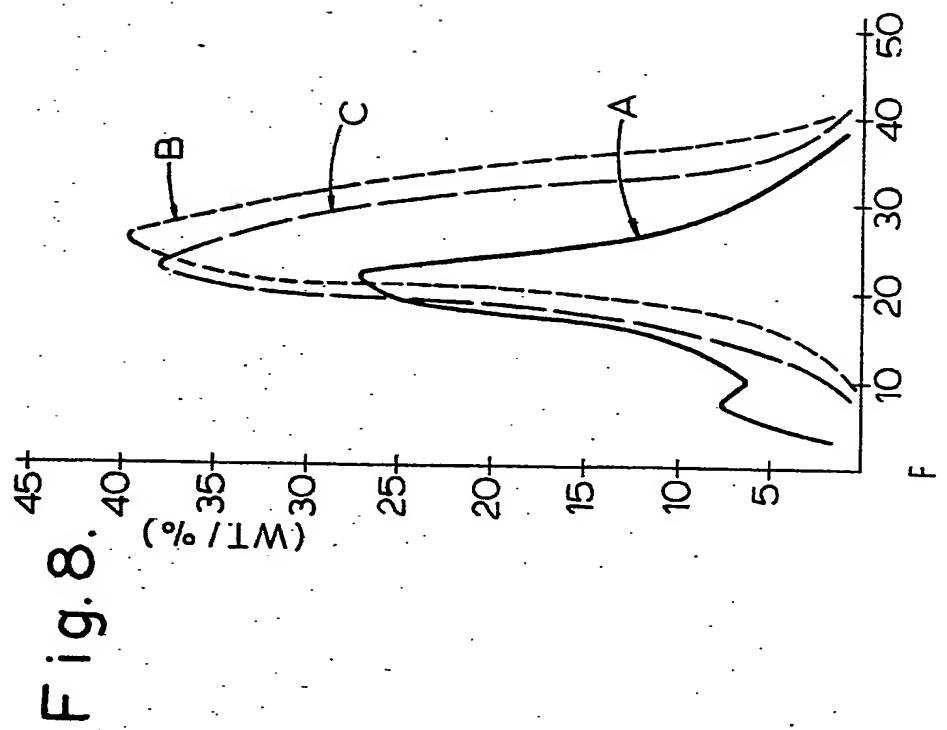


Fig. 8.

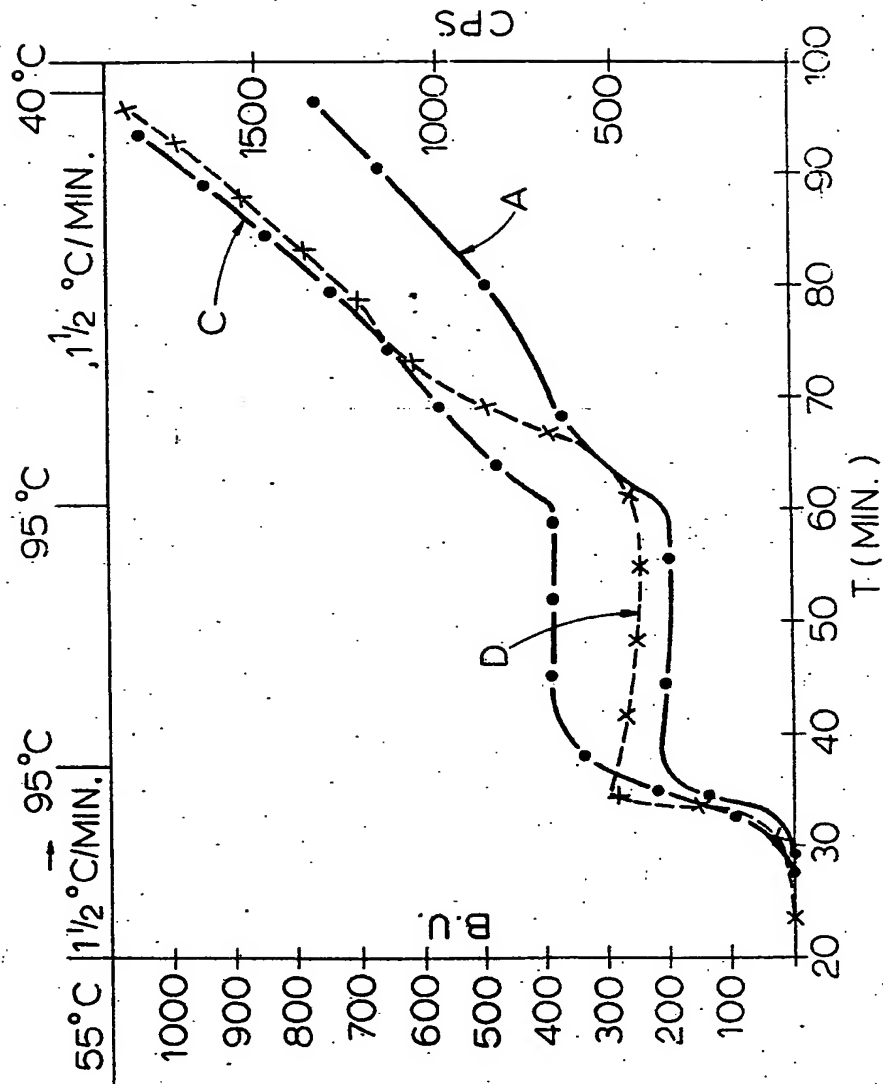


Fig. 9

DOCKET NO: WSO-42499

SERIAL NO: _____

APPLICANT: D. Grull et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100